

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 41 14 022 A 1

21 Aktenzeichen: P 41 14 022.2
22 Anmeldetag: 29. 4. 91
43 Offenlegungstag: 5. 11. 92

51 Int. Cl.⁵:
C 08 G 18/36
C 08 G 18/32
C 08 G 18/66
C 08 L 75/04
C 09 J 175/04
E 04 H 4/00
// C 08 G 18/42, 18/48,
B 32 B 7/12, C 07 C
69/732, B 65 D 65/40,
90/06

DE 41 14 022 A 1

71 Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:
Klein, Johann, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Horskorte,
Helmut; Beuer, Bernd, 4019 Monheim, DE

54 Verwendung partiell dehydratisierter Ricinusöle in 2-komponentigen Polyurethan-Klebmassen und Gießmassen

57 Beschrieben wird die Verwendung von partiell dehydratisierten Rizinusölen mit Hydroxylzahlen von 50 bis 150 mg KOH/g als Reaktivbestandteil in einer Polyolmischung für die Herstellung von lösungsmittelfreien zweikomponentigen Polyurethan-Klebmassen oder Gießmassen als auch die Klebmassen und Gießmassen.

DE 41 14 022 A 1

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der Polyurethanchemie und betrifft die Verwendung von partiell dehydratisierten Ricinusölen als Reaktivkomponente in lösungsmittelfreien zweikomponentigen Polyurethan-Klebe- oder Gießmassen sowie lösungsmittelfreie zweikomponentige Polyurethan-Klebe- oder Gießmassen.

Klebstoffe auf Polyurethanbasis werden wegen ihrer hohen spezifischen Haftung auf zahlreichen Materialien sowie der Flexibilität und Kältebeständigkeit ihrer Klebungen seit Jahren in vielen Gebieten angewendet. Die lösungsmittelfreien zweikomponentigen Polyurethanklebstoffe haben besondere Bedeutung bei der Herstellung von Verbundelementen gefunden. Verbundelemente (Sandwich-Elemente) bestehen aus isolierenden Kernmaterialien und Deckschichten wie sie beispielsweise beim Bau von Kühlwagen, Waschanlagen und Schwimmhallen sowie bei der Isolierung von Schiffscontainern gebraucht werden.

Auch die nach dem Gießverfahren hergestellten massiven Polyurethanwerkstoffe, die sogenannten Gießmassen, sind in weitem Umfang als Spritzformkörper bekannt.

Bereits sehr früh wurde für die Herstellung von Polyurethanbeschichtungen Ricinusöl mit Hydroxylzahlen von etwa 160 mg KOH/g als Polyol eingesetzt, vgl. hierzu "Polyurethanes: Chemistry and Technology", Part I (1962), Seiten 6, 9, 48 bis 54 der Reihe High Polymers" Vol XVI. Genauere Untersuchungen von M. E. Bailey et al. in: "Official Digest" 32 (1960), Seiten 984 bis 1001 ergaben, daß Polyurethanbeschichtungen aus Toluylendiisocyanat und partiell dehydratisiertem Ricinusöl mit Hydroxylzahlen von 80 bis 120 mg KOH/g sehr gute mechanische Eigenschaften und hohe chemische Resistenz aufweisen. Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-35 04 228 sind antikorrosive Polyurethanüberzugs- und Beschichtungszusammensetzungen bekannt, die aufgebaut sind aus einer Polyolkomponente mit einer Hydroxylzahl von 160 bis 350 mg KOH/g, die ein Ricinusölpolyol ohne Hydroxylzahlbeschränkung enthält. Bei der beispielhaften Aufzählung geeigneter Ricinusölpolyole werden in dieser DE-A-35 04 228 partiell dehydratisierte Ricinusöle nicht genannt. Zudem werden an Polyurethanbeschichtungen häufig andere Anforderungen gestellt als an Klebmassen oder Gießmassen. So werden von den in der Regel dünn aufgetragenen Polyurethanbeschichtungen meist eine hohe Druck- und Biegefestigkeit erwartet. Polyurethangießmassen und vor allem Polyurethanklebmassen sollen dagegen auch in dicken Auftragschichten hauptsächlich kurze Aushärte- und Abbindezeiten bei gleichzeitiger langer offener Zeit und einstellbarer Topfzeit aufweisen.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-36 07 718 sind mehrkomponentige Kleb- und Dichtstoffe auf Polyurethanbasis mit einstellbarer Topfzeit bekannt. Die Topfzeit dieser Polyurethane kann eingestellt werden durch gezielte Mischungen einer Polyolkomponente (I) mit langer Topfzeit und Aminohydroxyverbindungen (Polyolkomponente II) mit kurzer Topfzeit. Als Beispiel für die Polyolkomponente I wird unter anderem auch Ricinusöl im Zusammenhang mit Hydroxylzahlen von 40 bis 400 genannt, obgleich Ricinusöl mit Hydroxylzahlen über etwa 170 mg KOH/g nicht bekannt sind. Darüberhinaus werden auch in den Beispielen der genannten Offenlegungsschrift nur "normale" Ricinusöle mit Hydroxylzahlen von 160 bis 165 KOH/g eingesetzt, die aber nicht partiell dehydratisierte Ricinusöle sind.

Ein Hauptziel der vorliegenden Erfindung besteht darin, Klebmassen und Gießmassen bereitzustellen, die an zahlreichen Materialien gut haften, eine hohe Zug-, Zugscher- und Schälfestigkeit aufweisen, sowie in kurzer Zeit abbinden und aushärten, aber dennoch eine lange offene Zeit und eine einstellbare Topfzeit haben.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von partiell dehydratisierten Ricinusölen mit Hydroxylzahlen von 50 bis 150 mg KOH/g als Reaktivbestandteil einer Polyolmischung für die Herstellung von lösungsmittelfreien zweikomponentigen Polyurethan-Klebmassen oder -Gießmassen.

Die erfindungsgemäß verwendeten partiell dehydratisierten Ricinusöle können nach bekannten Verfahren durch Dehydratisierung von Ricinusöl in Gegenwart von sauren Katalysatoren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Säureanhydride, sauer reagierende Metalloxyde oder sauer reagierende hydrogenhaltige Salze wie Natriumhydrogensulfat bei Temperaturen im Bereich von 230 bis 300°C unter Entfernung von Wasser hergestellt werden. Übersichten zur Dehydratisierung von Ricinusöl sind in "Farbe und Lack" 57, 149 (1951) und "Fette und Seifen", Heft 9, 425 (1943) zu entnehmen. Bevorzugt im Rahmen der Erfindung werden die partiell dehydratisierten Ricinusöle gemäß der britischen Patentschrift GB 6 71 368 aus Ricinusöl mittels phosphoriger Säure gewonnen, vorzugsweise in Anwesenheit von 0,1 bis 1 Gew.-%, bevorzugt von etwa 0,25 bis 0,75 Gew.-% phosphoriger Säure — bezogen auf Ricinusöl — und bei Temperaturen im Bereich von 230 bis 260°C. Die gewünschte Hydroxylzahl von 50 bis 150 mg KOH/g der partiell dehydratisierten Ricinusöle kann zum einen über die Mengen eingesetzter phosphoriger Säure und vor allem über die Reaktionszeit eingestellt werden. Prinzipiell gilt dabei, je länger die Reaktionszeit ist, desto niedriger ist die erhaltene Hydroxylzahl, wobei die Reaktionszeit durch Zugabemengen an phosphoriger Säure des oben angegebenen Mengenbereichs reduziert werden kann. Im allgemeinen führt die Umsetzung mit phosphoriger Säure in den obengenannten Mengen bei Reaktionszeiten von etwa 30 Minuten bis 10 Stunden zu partiell dehydratisierten Ricinusölen mit Hydroxylzahlen des gewünschten Bereichs. Dabei ist stets zu berücksichtigen, daß es sich bei den Hydroxylzahlen um durchschnittliche Hydroxylzahlen handelt, die bestimmt wurden nach der DGF-Einheitsmethode C-V 17a (1953) und deren Einheit mg KOH/g ist.

Bevorzugt im Rahmen der Erfindung werden partiell dehydratisierte Ricinusöle mit Hydroxylzahlen von 80 bis 135, vorzugsweise von 110 bis 130 mg KOH/g als Reaktivbestandteil einer Polyolmischung verwendet. Im Sinne der Erfindung wird die Bezeichnung Reaktivbestandteil als Oberbegriff für die gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven partiell dehydratisierten Ricinusöle gebraucht, unabhängig davon, ob gemäß der Hydroxylzahl die partiell hydratisierten Ricinusöle als Triole, Dirole, Monoole oder Mischungen davon aufzufassen sind, die ggf. auch geringe Mengen an vollständig dehydratisierten Ricinusölen enthalten können.

Die partiell dehydratisierten Ricinusöle werden erfindungsgemäß in einer Polyolmischung verwendet, wobei die Polyolmischung zwei-, drei- und/oder mehrwertige Alkohole enthält, gegebenenfalls in Abmischung mit

einwertigen Alkoholen. Prinzipiell können in der Polyolmischung Polyesterpolyole, Polyetherpolyole und/oder Polyacetale mit zwei oder mehreren freien Hydroxylgruppen und/oder Alkandiole und/oder Alkantriole enthalten sein. Die genannten Alkohole und ihre Herstellung sind aus dem Stand der Technik bekannt. So können beispielsweise Polyesterpolyole durch Reaktion von Dicarbonsäuren mit Triolen oder einem Überschuß an Diolen und/oder Triolen sowie durch Ringöffnung von epoxidierten Carbonsäureestern mit Alkoholen hergestellt werden. Auch Polycaprolactondiole, herstellbar aus ϵ -Caprolacton und Diolen, sind als Polyesterpolyole geeignet. Bevorzugt werden Polyesterpolyole, hergestellt aus niedermolekularen Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und Phthalsäure mit einem Überschuß an Diolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, Trimethylolpropan, Glycerin und/oder den Alkoxylierungsprodukten, vorzugsweise den Propoxylierungsprodukten der zwei-, drei- und/oder höherwertigen Alkoholen. Als Polyacetale seien beispielhaft die Polykondensationsprodukte aus Formaldehyd und Diolen und/oder Polyolen in Gegenwart saurer Katalysatoren genannt. Polyetherpolyole können beispielsweise durch Co- oder Blockpolymerisation von Alkylenoxiden wie Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid oder durch Umsetzung von Polyalkylenglycolen mit zwei- oder dreifunktionellen Alkoholen erhalten werden. Besonders geeignete Polyetherpolyole sind Anlagerungsprodukte von Polypropylenoxid an kurzkettenige Diole mit 2 bis 12 C-Atomen, Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Sorbit. Auch die polymerisierten Ringöffnungsprodukte von Tetrahydrofuran mit Alkoholen sind als Polyetherpolyole geeignet. Als Alkandiole werden bevorzugt lineare Diole mit 2 bis 12 C-Atomen wie die verschiedenen Butandiole, Hexandiole oder Dodecandiole und insbesondere deren endständig terminierte Diole. Weitere geeignete Diole sind Polyethylen-, Polypropylen- und/oder Polybutylenglykole, insbesondere solche mit Molekulargewichten von 100 bis 3000. Als Alkantriole werden bevorzugt Glycerin und/oder Trimethylolpropan, als höherwertige Alkohole Pentaerythrit, eingesetzt. Auch Dimerdiole und/oder Trimertriole, wie sie aus Dimer- und/oder Trimerfettsäuren durch Hydrierung gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-17 68 313 erhalten werden können, sind als zwei- und/oder dreiwertige Alkohole geeignet.

Gegebenenfalls können in Abmischung mit den genannten Di- und/oder Polyolen auch einwertige Alkohole in der Polyolmischung enthalten sein. Bevorzugt werden einwertige Alkohole mit Molekulargewichten über 90, wie Fettalkohole mit 6 bis 22 C-Atomen, deren Alkoxylierungsprodukte, vorzugsweise Propoxylierungsprodukte und/oder Monoalkylpolyetheralkohole, vorzugsweise Monoalkylpolypropylenglykole. Die Molekulargewichte sind auch im folgenden als durchschnittliche (Zahlenmittel) Molekulargewichte zu verstehen, wenn nichts anderes angegeben ist.

Bevorzugt werden die partiell dehydratisierten Ricinusöle in einer Polyolmischung aus zwei-, drei- und/oder mehrwertigen Alkoholen und ggf. einwertigen Alkoholen mit einer Gesamthydroxylzahl von 100 bis 1000, vorzugsweise bis 500 mg KDH/g – einschließlich partiell dehydratisiertes Ricinusöl – verwendet.

Entsprechend einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden partiell dehydratisierte Ricinusöle mit Hydroxylzahlen von 50 bis 150 mg KOH/g als Reaktivbestandteil einer Polyolmischung für die Herstellung von zweikomponentigen Polyurethanklebstoffen verwendet. Für diesen Anwendungszweck werden die partiell dehydratisierten Ricinusöle vorzugsweise in Mischung mit zwei-, drei- und/oder höherwertigen Alkoholen, insbesondere Polyesterpolyole und/oder Polyetherpolyole mit Molekulargewichten von 70 bis 6000 verwendet. Über die mitverwendete Menge an partiell dehydratisierten Ricinusölen in der Polyolmischung können die Eigenschaften der zweikomponentigen Polyurethanklebstoffe in bezug auf die offene Zeit, d. h. die Zeitspanne ab Mischen der Polyolmischung und Isocyanatmischung, ab der die Teile noch zusammengefügt werden können, ohne die Endfestigkeit zu verringern und in bezug auf die Topfzeit, d. h. die Zeit bis zum Erreichen einer Viskosität von 100 000 mPa \times s (Viskosität nach Brookfield bei 25°C) des Polyurethanklebstoffes, beeinflusst werden. Prinzipiell können durch steigende Mengen an partiell dehydratisierten Ricinusölen die Topfzeit und die offene Zeit verlängert werden. Aber sehr hohe Mengen an partiell dehydratisierten Ricinusölen, insbesondere über 80 Gew.-% in der Polyolmischung, beeinflussen die Festigkeit der hergestellten Polyurethanklebstoffmassen nachteilig. Bevorzugt werden dementsprechend Polyolmischungen mit partiell dehydratisierten Ricinusölen in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 15 bis 50 Gew.-% in der Polyolmischung. Polyurethanklebstoffmassen mit guten Festigkeiten können erhalten werden, wenn Polyolzusammensetzungen verwendet werden aus

A) 15 bis 50 Gew.-% partiell dehydratisierten Ricinusölen mit Hydroxylzahlen von 80 bis 135, vorzugsweise 110 bis 130 mg KOH/g,

B) 0 bis 35 Gew.-% drei- und/oder höherwertige Alkohole, Alkoxylierungsprodukte von zwei-, drei- und/oder höherwertigen Alkoholen mit Molekulargewichten von 200 bis 6000, wie Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Sorbit und deren Propoxylierungsprodukte,

C) 0 bis 70 Gew.-% Polyester- und/oder Polyetherdiole der beschriebenen Art mit Molekulargewichten von 100 bis 3000, Diole mit Molekulargewichten von 70 bis 6000 wie Polypropylenglycol, Alkandiole mit 2 bis 12 C-Atomen und/oder Hydroxylgruppenterminierte Polyurethanpräpolymere, wobei sich die Verbindungen der Gruppe A, B und C oder A) und C) zu 100 Gew.-% addieren müssen.

Geeignete hydroxylgruppenterminierte Polyurethanprepolymere sind Umsetzungsprodukte von vorzugsweise linearen Polyetherpolyolen, insbesondere von Polyetherdiolen, wie Polypropylenglykol mit einem Überschuß an äquivalenten Isocyanatkomponenten, vorzugsweise aromatischen Diisocyanaten wie Diphenylmethandiisocyanat und/oder Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat.

Ganz besonders geeignet sind Polyolzusammensetzungen der beschriebenen Art, die in den angegebenen Mengenbereichen unter Berücksichtigung der Molekulargewichte so gewählt werden, daß die Polyolzusammensetzung eine Gesamthydroxylzahl von 100 bis 500, vorzugsweise 100 bis 250 mg KOH/g, aufweist.

Ein besonderer Vorteil der Polyurethanklebstoffmassen ist, daß über die Anteile der partiell dehydratisierten

Ricinusöle die offene Zeit verlängern können und das Verhältnis offene Zeit zur Abbindezeit, d. h. die Zeit bis zum Erreichen der Endfestigkeit als auch das Verhältnis offene Zeit zur Abbindezeit, d. h. die Zeit bis zum Erreichen einer Zugschersfestigkeit von 1 N/mm² verbessert wird.

In einer zweiten Ausführungsform werden partiell dehydratisierte Ricinusöle in einer Polyolmischung für zweikomponentige Polyurethangießmassen verwendet, wobei in der Polyolmischung neben den bereits genannten zweiwertigen und/oder dreiwertigen Alkohole auch die bereits genannten einwertigen Alkohole enthalten sein können. Besonders bevorzugt für diese Anwendung sind Polyolmischungen, die partiell dehydratisierte Ricinusöle in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-% enthalten. Ebenso wie bei den Klebmassen kann die offene Zeit und die Topfzeit über den Gehalt an eingesetzter Menge an partiell dehydratisierten Ricinusölen gesteuert werden, obgleich auch hier hohe Mengen die Festigkeit der Polyurethangießmassen verschlechtern können. Zudem kann durch Verwendung von partiell dehydratisierten Ricinusölen das häufig zu beobachtende Schäumen von Polyurethangießmassen signifikant herabgesetzt werden. Hervorragende Polyurethangießmassen können erhalten werden, wenn Polyolmischungen verwendet werden aus

- 15 15 bis 50 Gew.-% partiell dehydratisierten Ricinusölen mit einer Hydroxylzahl von 80 bis 135, vorzugsweise 110 bis 130 mg KOH/g,
- 0 bis 70 Gew.-% Polyester- und/oder Polyetherdiolen der beschriebenen Art mit Molekulargewichten von 400 bis 4000,
- 20 5 bis 30 Gew.-% Polyethylen-, Polypropylen- und/oder Polybutylenglykole mit Molekulargewichten von 100 bis 3000,
- 5 bis 30 Gew.-% drei- und/oder höherwertige Alkohole, Alkoxylierungsprodukte von zwei-, drei- und/oder höherwertigen Alkoholen mit Molekulargewichten von 200 bis 6000, wie Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Sorbit und deren Propoxylierungsprodukte,
- 25 0 bis 20 Gew.-% Monoalkylpolyetheralkohole,
- 0 bis 10 Gew.-% Alkandiole mit 2 bis 12 C-Atomen wie Butandiole, Hexandiole und/oder Dodecandiole, unter der Maßgabe, daß sie sich zu 100 Gew.-% addieren.

Ganz besonders geeignet sind Polyolzusammensetzungen der beschriebenen Art, die in den angegebenen Mengenbereichen unter Berücksichtigung der Molekulargewichte so gewählt werden, daß die Polyolzusammensetzung eine Gesamthydroxylzahl von 100 bis 500, vorzugsweise von 200 bis 400 mg KOH/g, und eine Viskosität nach Brookfield bei 25° C von 100 bis 20 000 mPa · s aufweisen.

Für die erfindungsgemäße Verwendung wird die partiell dehydratisierte Ricinusöle enthaltende Polyolmischung mit Di- und/oder Polyisocyanaten umgesetzt. Als Diisocyanate sind aromatische und/oder aliphatische geeignet wie 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylidiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats, gegebenenfalls in Mischung, 1-Methyl-2,4-diisocyanatocyclohexan, Butan-1,4-diisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Trimethylhexamethylendiisocyanat, Tetramethylxyloldiisocyanat und Dimerfettsäurediisocyanat. Bevorzugt werden die bereits genannten aromatischen Diisocyanate; ebenso wie deren technische Mischungen wie technisches Diphenylmethandiisocyanat. Geeignete Polyisocyanate sind handelsübliche Produkte wie Desmodur® VKS, Fa. Bayer; Voronate® 229, Dow Chemical und/oder Basonate® A270, Fa. BASF.

Die partiell dehydratisierte Ricinusöle enthaltende Polyolmischung wird in einer solchen Menge verwendet, daß das Äquivalentgewicht von Hydroxylgruppe:Isocyanatgruppe 0,5 bis 1,3:1, vorzugsweise 0,95 bis 1,2:1 beträgt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind lösungsmittelfreie, zweikomponentige Klebmassen oder Gießmassen auf Basis von Polyurethanen, hergestellt aus Di- und/oder Polyisocyanaten und einer Polyolmischung, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolmischung die partiell dehydratisierte Ricinusöle mit Hydroxylzahlen im Bereich von 50 bis 150 mg KOH/g enthält. Die erfindungsgemäßen Klebe- oder Gießmassen werden aus einer Polyolmischung hergestellt, die partiell dehydratisierte Ricinusöle in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-% in Abmischung mit zwei-, drei- und/oder mehrwertigen Alkoholen, sowie gegebenenfalls einwertigen Alkoholen, enthält. Entsprechend einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden lösungsmittelfreie zweikomponentige Klebmassen auf Basis von Polyurethanen hergestellt aus einer Polyolmischung, die neben den partiell dehydratisierten Ricinusölen mit Hydroxylzahlen von 80 bis 135, vorzugsweise 110 bis 130 mg KOH/g, zwei-, drei- und/oder höherwertige Alkohole ausgewählt aus der bereits beschriebenen Gruppe und ggf. die bereits beschriebenen einwertigen Alkohole enthalten. Bevorzugt werden Polyurethanklebmassen hergestellt aus Polyolmischungen mit

- 60 A) 15 bis 50 Gew.-% partiell dehydratisierten Ricinusölen mit Hydroxylzahlen von 80 bis 135, vorzugsweise 110 bis 130 mg KOH/g,
- B) 0 bis 35 Gew.-% drei- und/oder höherwertige Alkohole, Alkoxylierungsprodukte von zwei-, drei- und/oder höherwertigen Alkoholen mit Molekulargewichten von 200 bis 6000, wie Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Sorbit und deren Propoxylierungsprodukte,
- 65 C) 0 bis 70 Gew.-% Polyester- und/oder Polyetherdiolen der beschriebenen Art mit Molekulargewichten von 100 bis 3000, Diolen mit Molekulargewichten von 70 bis 6000 wie Polypropylenglycol, Alkandiole mit 2 bis 12 C-Atomen und/oder hydroxylgruppenterminierte Polyurethanpräpolymere, wobei sich die Verbindungen der Gruppe A, B, C oder A) und C zu 100 Gew.-% addieren müssen.

Geeignete hydroxylgruppenterm... Polyurethanpräpolymere sind bereits im vor... beschrieben worden. Ihr Zusatz empfiehlt sich vor allen Dingen dann, wenn hohe Festigkeiten erwünscht sind. Wie bereits erwähnt, können die Topfzeiten und die offenen Zeiten der Polyurethanklebmassen über die Einsatzmenge an partiell dehydratisierten Ricinusölen beeinflusst werden.

Eine zweite Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft lösungsmittelfreie zweikomponentige Gießmassen auf Basis von Polyurethanen, hergestellt aus einer Polyolmischung, die partiell dehydratisierte Ricinusöle in Abmischung mit den bereits beschriebenen zwei-, drei- und/oder höherwertigen Alkoholen ggf. in Abmischung mit einwertigen Alkoholen enthält. Insbesondere bevorzugt werden Polyurethangießmassen hergestellt aus Polyolmischungen mit:

- 15 bis 50 Gew.-% partiell dehydratisierten Ricinusölen mit einer Hydroxylzahl von 80 bis 135, vorzugsweise 110 bis 130 mg KOH/g,
- 0 bis 70 Gew.-% Polyeste- und/oder Polyetherdiolen der beschriebenen Art mit Molekulargewichten von 400 bis 4000,
- 5 bis 30 Gew.-% Polyethylen-, Polypropylen- und/oder Polybutylenglykole mit Molekulargewichten von 100 bis 3000,
- 5 bis 30 Gew.-% drei- und/oder höherwertige Alkohole, Alkoxylierungsprodukte von zwei-, drei- und/oder höherwertigen Alkoholen mit Molekulargewichten von 200 bis 6000, wie Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Sorbit und deren Propoxylierungsprodukte,
- 0 bis 20 Gew.-% Monoalkylpolyetheralkohole,
- 0 bis 10 Gew.-% Alkandiole mit 2 bis 12 C-Atomen wie Butandiole, Hexandiole und/oder Dodecandiole, unter der Maßgabe, daß sie sich zu 100 Gew.-% addieren.

Die lösungsmittelfreien zweikomponentigen Klebmassen oder Gießmassen werden durch Umsetzung der beschriebenen Polyolmischungen mit aromatischen und/oder aliphatischen Di- und/oder Polyisocyanaten, vorzugsweise aromatischen Diisocyanaten wie 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und/oder Toluylendiisocyanat hergestellt, wobei das Äquivalentverhältnis von Hydroxylgruppe : Isocyanatgruppe in dem Bereich von 0,5 bis 1,3:1 liegt.

Die erfindungsgemäßen Klebe- oder Gießmassen können je nach Bedarf übliche Zusatzstoffe enthalten wie z. B. anorganische Füllstoffe, Antischaummittel, Katalysatoren, Weichmacher, Antiabsetzmittel und/oder Trockenmittel. Beispiele für die anorganischen Füllstoffe sind Calciumcarbonat, oberflächenbehandeltes Calciumcarbonat, Talk und/oder Aerosile. Als Antischaummittel können synthetische Zeolithe, ungelöschter Kalk, löslicher wasserfreier Gips und dergleichen eingesetzt werden. Als Katalysatoren sind prinzipiell alle beliebigen Katalysatoren wie sie im allgemeinen für die Bildung von Polyurethanen verwendet werden und insbesondere die Zinnkatalysatoren geeignet. Beispiele für den Weichmacher sind Phthalsäureester, Benzoesäureester und/oder Adipinsäureester. Falls gewünscht, können als Trockenmittel Zeolithe, sowie ggf. Antiabsetzmittel wie Aerosile und/oder Bentonite eingesetzt werden. Zweckmäßigerweise enthalten die Klebmassen oder Gießmassen Trockenmittel in Mengen von 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 10 und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, Katalysatoren in Mengen von 0 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, Weichmacher in Mengen von 0 bis 20, vorzugsweise von 0,1 bis 10 Gew.-%, Antiabsetzmittel in Mengen von 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% und/oder anorganische Füllstoffe in Mengen von 0 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-% — bezogen auf Polyurethanmasse. Bevorzugt werden die Zusatzstoffe der Polyolmischung zugegeben, können aber auch zu einem späteren Zeitpunkt bei der Herstellung der Polyurethanmassen beigemischt werden.

Die zweikomponentigen Polyurethanklebmassen oder Gießmassen können entweder durch Vermischen der Polyolmischung mit der Di- und/oder Polyisocyanatmischung manuell oder automatisch in einer Zweikomponentendosieranlage vermischt werden. In der Zweikomponentendosieranlage dient als Mischaggregat entweder eine Zweikomponentenspritzpistole oder ein statisches Mischrohr. Die Klebmasse oder die Gießmasse kann nach dem Mischen mit Rakeln oder Walzen direkt aufgetragen werden (Gießauftrag) oder mit automatisch gesteuerten Spritzpistolen versprüht werden.

Die erfindungsgemäßen zweikomponentigen lösungsmittelfreien Polyurethanklebstoffe können beispielsweise zum Verkleben von beschichteten Aluminiumblechen und verschiedenen Kunststoffen eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist ihre Anwendung bei der Herstellung von Verbundelementen aus Polystyrol-, Polyurethan-, PVC- und Phenolschaumstoff, Glaswolle, Schaumglas und anderen Isolierstoffen als Kernmaterial, ein- oder beidseitig kaschiert mit Deckschichten aus Zement-, Cellulose-Platten, glasfaserverstärkten Kunststoffen, PVC, Aluminium, Stahlblech, Gipskarton, Holz, Spanplatten, Bitumenpappen und anderen Werkstoffen wie sie beim Bau von Kühlwagen, Kühlzellen, beim Isolieren von Schiffscontainern, bei dem Bau von Waschanlagen, Schwimmhallen und Betriebsanlagen verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Polyurethangießmassen können sowohl zur Herstellung von Werkstoffen als auch als Gießmasse für den Bau von Filteranlagen verwendet werden. Besonders geeignet sind die Gießmassen für das Verarbeiten von feuchtigkeitshaltigen, saugfähigen Materialien wie Holz alleine oder auch in Kombination mit anderen Werkstoffen wie Metallen.

Beispiele

A) Herstellung von partiell dehydratisierten Ricinusölen

Beispiel 1

3 kg handelsübliches Ricinusöl (OHZ ca. 160; VZ ca. 180; JZ ca. 85; SZ ca. 2) wurde in einem Reaktor gefüllt, mit 7,5 g phosphoriger Säure versetzt und unter Vakuum (15 Torr) auf 240°C erwärmt. In Abhängigkeit der Reaktionszeit wurden partiell dehydratisierte Ricinusöle mit folgenden Kennzahlen erhalten; wobei OHZ die Hydroxylzahl in mg KOH/g, VZ die Verseifungszahl, JZ die Jodzahl und SZ die Säurezahl bedeutet.

Tabelle I

Reaktionszeit (Stunde)	Reaktionsprodukt			
	OHZ	VZ	JZ	SZ
1	147	184	90	2,6
2	133	184	95	2,7
3	120	185	96	2,3
4	107	186	102	2,0
5	95	187	106	1,6

Beispiel 2

3 kg handelsübliches Ricinusöl wurde analog Beispiel 1 mit 15 g phosphoriger Säure bei 240°C umgesetzt. In Abhängigkeit der Reaktionszeit konnten folgende partiell dehydratisierte Ricinusöle mit den Kennzahlen gemäß Tabelle II erhalten werden.

Tabelle II

Reaktionszeit (Stunde)	Reaktionsprodukt			
	OHZ	VZ	JZ	SZ
1	132	186	89	2,3
1,5	120	187	93	2,2
2	109	188	97	1,9
2,5	101	189	99	2,0
3	92	190	102	1,9
3,5	80	191	106	1,9

Beispiel 3

Polyurethangießmasse

40 g partiell dehydratisiertes Ricinusöl mit einer Hydroxylzahl von 120 mg KOH/g wurden mit 10 g eines Adipinsäureesters von einem Propoxylierungsaddukt an Glycerin (PE 218®, Henkel KGaA), 15 g Polypropylen-glycol mit einem Molekulargewicht von 425, 15 g eines Polypropylenoxidaddukts an Glycerin mit einem Molekulargewicht von 450 und 3 g 1,4-Butandiol vermischt. Zu der Polyolmischung wurden als Zusatzstoffe 5 g Zeolithpaste (Baylith®, L; Bayer, enthält Ricinusöl) als Feuchteabsorber und 0,14 g Zinnmercaptit als Beschleuniger untergemischt. Diese Polyolmischung samt Zusatzstoffen wurden im Gewichtsverhältnis 100:50 mit technischem-Diphenylmethandiisocyanat (NCO-Funktionalität 2,5 bis 2,7) gemischt und mit einer Rakel auf Aluminium, Eloxal, verzinktem Stahl und einem vanadiumbehandelten Stahl aufgetragen. Die Polyurethangießmasse zeigt gute elastische Eigenschaften und gute Adhäsion auf den verschiedenen Materialien. Messungen der Abschälfestigkeit mit einer Zerreißmaschine bei 20°C und Zuggeschwindigkeiten von 25 mm/min. gaben folgende Ergebnisse: Aluminium 8,0 N/cm; Eloxal 9,8 N/cm; verzinkter Stahl 6,0 N/cm; vanadiumbehandelter Stahl 5,8 N/cm.

Beispiel 4

Polyurethan-Klebstoff

15 g partiell dehydratisiertes Ricinusöl mit einer Hydroxylzahl von 120 mg KOH/g wurden mit 15 g Polypropylen-glycol mit einem Molekulargewicht von 425 vermischt. Zu der Polyolmischung wurde als Feuchteabsorber 5 g Zeolith-Paste Baylith® sowie 65 g gemahlene Kreide gegeben. Diese Mischung wurde in einem Gewichtsverhältnis von 100:20 mit technischem Diphenylmethandiisocyanat gemischt. Die Topfzeit betrug 3 Stunden und 10 Minuten, die offene Zeit 5 Stunden.

Vergleichsbeispiel zu Beispiel 4

Analog Beispiel 4 wurde ein Klebstoff hergestellt, jedoch mit käuflichem Ricinusöl anstelle von partiell

dehydratisiertem Ricinusöl. Man beobachtet deutlich verkürzte Topfzeit von 2 Stunden und 7 Minuten und offene Zeiten von 2 Stunden und 40 Minuten.

Beispiel 5

Polyurethan-Klebstoff

14 g partiell dehydratisiertes Ricinusöl mit einer Hydroxylzahl von 120 mg KOH/g wurden mit 14 g Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 425 und 5 g eines Polypropylenoxidaddukts an Glycerin (Voranol® CP 455, der Fa. Dow Chemicals) vermischt. Diese Mischung wurde analog Beispiel 4 mit Zeolith-Paste, gemahlener Kreide versetzt und mit Diphenylmethandiisocyanat umgesetzt. Die Topfzeit betrug 3 Stunden und 40 Minuten, die offene Zeit 5 1/2 Stunden.

Vergleichsbeispiel zu Beispiel 5

Analog Beispiel 5 wurde ein Klebstoff hergestellt, jedoch mit käuflichem Ricinusöl anstelle von partiell dehydratisiertem Ricinusöl. Man beobachtet deutlich kürzere Topfzeiten von 2 Stunden 20 Minuten und eine offene Zeit von 3 Stunden 20 Minuten.

Beispiel 6

Einfluß auf die Topfzeit und offene Zeit

32,5 g eines Polyurethanprepolymers Macroplast® UK8201, Fa. Henkel KGaA mit der OHZ von 135 mg KOH/g wurden mit 5,0 g Voranol® CP 455 sowie

- a) 20 g partiell dehydratisiertes Ricinusöl mit der Hydroxylzahl 120 mg KOH/g
- b) 10 g partiell dehydratisiertes Ricinusöl mit der Hydroxylzahl 120 mg KOH/g
- c) 0 g partiell dehydratisiertes Ricinusöl mit der Hydroxylzahl 120 mg KOH/g

versetzt. Zu dieser Polyolmischung wurde 62,5 g gemahlene Kreide gegeben und eine unter Berücksichtigung der Hydroxylzahl geeignete Menge an technischem Diphenylmethandiisocyanat, die theoretisch zur Abreaktion aller Hydroxyl- und NCO-Gruppen notwendig ist. Die beobachtete Veränderung der Zeiten ist Tabelle III zu entnehmen.

Tabelle III

Beispiele	Topfzeit	Offene Zeit
2a	1 Std. 47 Min.	5 Std.
2b	1 Std. 32 Min.	3 Std. 20 Min.
2c	1 Std. 17. Min.	2 Std. 40 Min.

Patentansprüche

- Verwendung von partiell dehydratisierten Ricinusölen mit Hydroxylzahlen von 50 bis 150 mg KOH/g als Reaktivbestandteil einer Polyolmischung für die Herstellung von lösungsmittelfreien zweikomponentigen Polyurethan-Klebstoffen oder Gießmassen.
- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß partiell dehydratisierte Ricinusöle mit Hydroxylzahlen von 80 bis 135, vorzugsweise von 110 bis 130 mg KOH/g verwendet werden.
- Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß partiell dehydratisierte Ricinusöle als Reaktivbestandteil in einer Polyolmischung mit zwei-, drei- und/oder mehrwertigen Alkoholen, gegebenenfalls in Abmischung mit einwertigen Alkoholen, verwendet werden.
- Verwendung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß partiell dehydratisierte Ricinusöle als Reaktivbestandteil in einer Polyolmischung verwendet werden, die zwei-, drei- und/oder höherwertige Polyester- und/oder Polyetherpolyole mit Molekulargewichten von 70 bis 6000 enthält, für die Herstellung von lösungsmittelfreien zweikomponentigen Polyurethanklebstoffen.
- Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß partiell dehydratisierte Ricinusöle in der Polyolmischung in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, verwendet werden.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß partiell dehydratisierte Ricinusöle als Reaktivbestandteil in einer Polyolmischung verwendet werden und die Polyolmischung zweiwertige und/oder dreiwertige Alkohole, gegebenenfalls in Abmischung mit einwertigen Alkoholen enthält, für die Herstellung von lösungsmittelfreien zweikomponentigen Polyurethangießmassen.
- Verwendung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß partiell dehydratisierte Ricinusöle in der Polyolmischung in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-% und insbesondere 15 bis

50 Gew.-%, verwendet werden.

8. Lösungsmittelfreie zweikomponentige Polyurethan-Klebmassen oder Gießmassen, hergestellt aus Di- und/oder Polyisocyanaten und einer Polyolmischung, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolmischung partiell dehydratisierte Ricinusöle mit Hydroxylzahlen in dem Bereich von 50 bis 150 mg KOH/g enthält.

9. Klebe- oder Gießmassen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolmischung partiell dehydratisierte Ricinusöle in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-% bezogen auf Polyolmischung — enthält.

10. Klebmassen nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolmischung,

A) 15 bis 50 Gew.-% partiell dehydratisierten Ricinusölen mit Hydroxylzahlen von 80 bis 135, vorzugsweise 110 bis 130 mg KOH/g,

B) 0 bis 35 Gew.-% drei- und/oder höherwertige Alkohole, Alkoxylierungsprodukte von zwei-, drei- und/oder höherwertigen Alkoholen mit Molekulargewichten von 200 bis 6000, wie Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Sorbit und deren Propoxylierungsprodukte,

C) 0 bis 70 Gew.-% Polyester- und/oder Polyetherdiole mit Molekulargewichten von 100 bis 3000, Diole mit Molekulargewichten von 70 bis 6000 wie Polypropylenglycol, Alkandiole mit 2 bis 12 C-Atomen und/oder hydroxylgruppenterminierte Polyurethanpräpolymere, wobei sich die Verbindungen der Gruppe A) und C) sowie ggf. B) zu 100 Gew.-% addieren,

enthält.

11. Gießmassen nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyolmischung

15 bis 50 Gew.-% partiell dehydratisierten Ricinusölen mit einer Hydroxylzahl von 80 bis 135, vorzugsweise 110 bis 130 mg KOH/g,

0 bis 70 Gew.-% Polyester- und/oder Polyetherdiolen der beschriebenen Art mit Molekulargewichten von 400 bis 4000,

5 bis 30 Gew.-% Polyethylen-, Polypropylen- und/oder Polybutylenglykole mit Molekulargewichten von 100 bis 3000,

5 bis 30 Gew.-% drei- und/oder höherwertige Alkohole, Alkoxylierungsprodukte von zwei-, drei- und/oder höherwertigen Alkoholen mit Molekulargewichten von 200 bis 6000, wie Glycerin, Trimethylolpropan und/oder Sorbit und deren Propoxylierungsprodukte,

0 bis 20 Gew.-% Monoalkylpolyetheralkohole,

0 bis 10 Gew.-% Alkandiole mit 2 bis 12 C-Atomen wie Butandiole, Hexandiole und/oder Dodecandiole, die sich insgesamt zu 100 Gew.-% addieren,

enthält.